

DERWENT-ACC-NO: 1980-90299C  
DERWENT-WEEK: 198051  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non-dusting heavy metal salt-contg. stabiliser  
lubricant mixt. - for  
halo-contg. polymer esp. PVC, prepd. by mixing lubricant,  
lead cpd. and fatty  
acid in extruder

INVENTOR: WEDL, P; WORSCHKECH, K

PATENT-ASSIGNEE: NEYNABER CHEMIE GMB[NEYN]

PRIORITY-DATA: 1979DE-2922378 (June 1, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
DE 2922378 A	December 10, 1980	N/A
000	N/A	
DE 2922378 C	November 29, 1990	N/A
000	N/A	

INT-CL (IPC): C08K003/22; C08K005/09 ; C08L027/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2922378A

BASIC-ABSTRACT: Non-dusting, homogeneous, easily  
dispersible mixts. can be  
formed in conventional, continuously operating compounding  
devices. The mixts.  
can be dispersed in PVC powders and mixed to form flowable  
dry blends. The  
lubricants contains at least partially a low melting and/or  
liq. lubricant  
component, where the low melting lubricant has a m.pt. is  
not >80 degrees C. As  
the stabiliser component, basic Pb pigment stabilisers  
and/or Pb oxide and soap  
forming free fatty acids are fed to the extruder. The  
components are mixed at  
<100 degrees C, pref. at 40-70 degrees C in an extruder  
fitted with a  
controllable cylinder heater, screw tempering and vacuum  
degassing device as  
well as a successive granulating device.

TITLE-TERMS:

NON DUST HEAVY METAL SALT CONTAIN STABILISED LUBRICATE  
MIXTURE HALO CONTAIN  
POLYMER PVC PREPARATION MIX LUBRICATE LEAD COMPOUND FATTY  
ACID EXTRUDE

DERWENT-CLASS: A14 A60 E12 E17 E32

CPI-CODES: A04-E02B; A08-A04A; A08-M03; E05-F02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

J1 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221  
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M260 M281  
M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 A382 A960 C710  
A332 J171 M620 M630 N000 Q130 Q133 M510 M520 M530  
M540 M720 Q620 M781 R021 R022 R023 R024 M414 M416  
M902

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0037 0060 0153 0206 0207 0209 0224 0228 0229  
0759 2199 2202 2258

2315 2331 2334 2390 2557 2675

Multipunch Codes: 011 03& 03- 06- 061 062 063 075 08& 15-  
156 17- 18- 24- 314

329 337 360 392 393 394 396 402 408 415 44& 512 525 546 62-  
688

51

Int. Cl. 3:

C 08 L 27/00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 08 L 27/06

C 08 K 3/22

C 08 K 5/09

DEUTSCHES PATENTAMT



Beurkundungseigentum

DE 29 22 378 A 1

11

# Offenlegungsschrift 29 22 378

21

Aktenzeichen:

P 29 22 378.7

22

Anmeldetag:

1. 6. 79

23

Offenlegungstag:

11. 12. 80

30

Unionspriorität:

62 63 61

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung einer nichtstaubenden, schwermetallhaltigen Stabilisator/Gleitmittel-Kombination für halogenhaltige Vinylpolymerisate

71

Anmelder:

Neynaber Chemie GmbH, 2854 Loxstedt

72

Erfinder:

Worschech, Kurt, Dipl.-Chem. Dr.; Wedl, Peter; 2854 Loxstedt

DE 29 22 378 A 1

**Verfahren zur Herstellung einer nichtstaubenden, schwermetallhaltigen Stabilisator/Gleitmittel-Kombination für halogenhaltig Vinylpolymerisat**

---

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer nichtstaubenden, in situ gebildete Schwermetallseifen enthaltenden Stabilisator/Gleitmittel-Kombination für halogenhaltige Vinylpolymerisate durch reaktives Vermischen der Ausgangskomponenten, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Vermischung in einem Doppelschneckenextruder vorgenommen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Doppelschneckenextruder ein Mehrkomponentengemisch zugeführt wird, das in seinem Gleitmittelbestandteil, wenigstens anteilsweise, niedrig schmelzende und/oder flüssige Gleitmittel enthält, wobei vorzugsweise der Schmelzpunkt der niedrig schmelzenden Gleitmittel 80° C nicht übersteigt.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das dem Extruder zugeführte Mehrkomponentengemisch basische Bleipigmentstabilisatoren und/oder Bleioxid in Form von Bleiglätte sowie Seifen bildende freie Fettsäuren enthält.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Vermischung bei Temperaturen unterhalb 100° C, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 70° C und in Gegenwart von bei Mischtemperatur flüssigem beziehungsweise geschmolzenem Gleitmittel durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch n 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,  
n t, daß mit einem Extruder gearbeitet wird, der mit  
regelbarer Zylinderheizung, Schneckentemperierung  
und Vakuumentgasung sowie nachfolgenden geeigneten  
Granuliereinrichtungen ausgestattet ist.

2854 Loxstedt, den 30.5.1979

NEYNABER CHEMIE GMBH

Dr.Gla/HP/Ge

-3-

## Patentanmeldung

D 5708

**Verfahren zur Herstellung einer nichtstaubenden, schwermetallhaltigen Stabilisator/Gleitmittel-Kombination für halogenhaltige Vinylpolymerisate**

---

Bei der Verarbeitung halogenhaltiger Vinylpolymerisate, speziell von PVC, wird eine Reihe von Verarbeitungshilfsmitteln verwendet, zum Beispiel Stabilisatoren, überwiegend Schwermetallstabilisatoren, Gleitmittel, Pigmente, Füllstoffe, Modifier usw. Bei der Herstellung bestimmter Artikel auf Basis weitgehend einheitlicher Rezepturen, zum Beispiel für Rohre, Profile, Fittings, sind bereits seit mehreren Jahren sogenannte Hilfsmittel-Compounds im Einsatz, d.h. die zu verwendenden angeführten Hilfsmittel sind hier zu einem Additiv-Paket zusammengefaßt. Handelsübliche PVC-Stabilisatoren auf Basis von Verbindungen des Bleis, Bariums und Cadmiums sind in der Regel toxische und darüber hinaus stark staubende Verbindungen. Von seiten der PVC-Verarbeiter wird daher verlangt, daß Stabilisatoren und die erwähnten Additiv-Compounds in staubfreier beziehungsweise gewerbehygienisch unbedenklicher Form angeliefert werden. Heute werden stabilisatorhaltige Additiv-Gemische unter anderem nach folgenden Verfahren hergestellt:

/2

030050/0220

1. Kaltmischverfahren

Primärstabilisator n, zum Beispiel Bleipigment-Stabilisatoren, Metallseifen - wie Bleistearate und Calciumstearat - und Gleitmittel sowie eventuell andere Ingredienzien werden kalt gemischt; dabei erfolgen keine chemischen Reaktionen. Diese Kaltmischungen werden entweder in Portionsbeutel abgefüllt und können dadurch staubfrei gehandhabt oder über Kompaktiereinheiten in Granulate übergeführt werden.

2. Schmelzverfahren

2.1 Metallstearate und Gleitmittel werden aufgeschmolzen, die Pigmentstabilisatoren werden in dieser Schmelze suspendiert. Das Schmelzgut wird anschließend durch einen Schuppiert- oder Sprühprozeß in rieselfähige, staubfreie Produkte übergeführt. Der Prozeß erfordert recht hohe Temperaturen ( $> 150^{\circ} \text{C}$ ), damit das Schmelzgut in ausreichend niedriger Viskosität vorliegt.

2.2 Die Erzeugung der Bleistearate kann in einem abgeänderten Verfahren in der Schmelze von Gleitmittel und Stearinsäure vorgenommen werden. Die Zugabe von Bleipigmentstabilisatoren und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt dann wie unter 2.1 beschrieben. Auch dieses Verfahren arbeitet bei relativ hohen Temperaturen ( $100^{\circ} \text{C}$  bis  $180^{\circ} \text{C}$ ).

3. Agglomeration durch Schnellmischprozesse

In sogenannten Fluidmischern können die unter 1. beschriebenen Ingredienzien miteinander vermischt werden. Durch die auftretende geringe Friktionswärme gelingt bei geeigneter Abstimmung der Rezepturpartner die Herstellung staubarmer Krümelgranu-

- 5 -

lat . Es kann dabei zu chemischen Umsetzung zwischen Fettsäuren und basischen Schwermetallverbindungen kommen, eine quantitative Umsetzung gelingt jedoch nicht.

Ein Nachteil der Kaltmischprozesse ist, daß damit keine staubfreien Granulate hergestellt werden können. Nachteilig ist ferner, daß sich die im Kaltkompaktierverfahren und im Schmelzprozeß hergestellten Produkte oft nur unter Anwendung hoher Mischtemperaturen in PVC optimal dispergieren lassen. Die Schmelzprozeßprodukte haben zusätzlich den Nachteil, daß die mitverwendeten chemischen Produkte wie Metallseifen, Fettsäuren und Estergleitmittel durch die notwendigen hohen Prozeßtemperaturen thermisch geschädigt werden. Darüber hinaus können auch unerwünschte chemische Reaktionen (Veresterung, Esterspaltung) ablaufen und Qualität sowie Qualitätskonstanz der Mischprodukte beeinträchtigen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem die oben genannten Nachteile ausgeschaltet werden. Es wurde gefunden, daß staubfreie, homogene, qualitätskonstante und gut dispergierbare Additiv-Gemische auf handelsüblichen kontinuierlich arbeitenden Kompaktiergeräten, z.B. Doppelschnecken-Extrudern, wie sie bei der Verarbeitung von PVC-Dryblends und PVC-Granulaten eingesetzt werden, hergestellt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung einer nichtstaubenden, in situ gebildeten Schwermetallseifen enthaltenden Stabilisator/Gleitmittel-Kombination für halogenhaltige Vinylpolymerisate durch reaktives Vermischen der Ausgangskomponenten, wobei dieses Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß die reaktive Vermischung in einem Doppelschneckenextruder vorgenommen wird.

/4

030050/0220



X  
-6-

Die Ausgangskomponenten werden in Form einer kalt hergestellten Vormischung, die auf langsam oder schnell laufenden Mischern hergestellt worden ist, dem Doppelschnecken-Extruder zugeführt und bei niedrigen Temperaturen homogenisiert, kompaktiert und ausgetragen. Der Doppelschnecken-Extruder soll mit einer gut regelbaren Heizung besonders im Temperaturbereich von 40 bis 80° C, mit einer Schneckentemperierung und einer Zylinderentgasung ausgestattet sein. Dem Extruder ist ein Granulierkopf bzw. eine geeignete Bandgranuliertvorrichtung nachzuschalten.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Ausgangsgemische enthalten in der Regel basische Bleipigment-Stabilisatoren und/oder Bleioxid - üblicherweise in Form von Bleiglätte -, die zur Herstellung von Bleiseifen erforderlichen Fettsäuren, die zweckmäßigerweise in freier Form eingesetzt werden sowie Gleitmittel. Diese Gleitmittel werden erfindungsgemäß wenigstens anteilsweise in Form niedrig schmelzender und/oder bei Normaltemperatur flüssiger Gleitmittel eingesetzt. Beispiele für solche Gleitmittel sind Fettalkohole, Paraffine, Ester von Fettsäuren mit Fettalkoholen, Polyolen sowie Ester von Fettalkoholen mit ein- oder mehrwertigen Carbonsäuren und Fettsäuren. Darüber hinaus kann Calciumstearat in das Gemisch mit einbezogen werden.

Die Auswahl der niedrig schmelzenden Gleitmittel beziehungsweise des entsprechenden Gleitmittelanteils wird so auf die Verfahrenstemperatur abgestimmt, daß die maximalen auftretenden Massetemperaturen einige Grade über dem Schmelzpunkt der verwendeten Gleitmittel - beziehungsweise des entsprechenden Gleitmittelanteils - liegen.

Die bevorzugten Verfahrenstemperaturen liegen unterhalb 100° C, vorzugsweise unterhalb 80° C, wobei Temperaturen im Bereich zwischen 40 bis 70° C, vorzugsweise zwischen 50 bis 60° C besonders zweckmäßig sein können. Durch diese Auswahl und Abstimmung von Verfahrenstemperatur und Schmelztemperatur des Gleitmittels beziehungsweise des niedrig schmelzenden Gleitmittelanteils gelingt es, im Extruder eine zäh fließende Masse zu verarbeiten und letztlich zu extrudieren, die sich entweder durch einen Kopfgranulator oder durch Bandgranulierung in ein staubfreies Granulat zerkleinern läßt. Die basischen Bleistabilisatoren und die zugesetzten Seifen bildenden Fettsäuren, beispielsweise Stearinsäure, setzen sich auch bei diesen niedrigen Temperaturen unter den erfindungsgemäßen Verfahrensbedingungen nahezu quantitativ um.

Als Schwermetallverbindungen sind Bleiverbindungen besonders bevorzugt. Geeignete basische Bleipigment-Stabilisatoren sind zum Beispiel Bleisulfat, -phosphit, -phosphitsulfit, -phthalat, -maleinat. Neben oder anstelle dieser Verbindungen kann Bleioxid, insbesondere in Form von Bleiglätte vorliegen.

Die in erfindungsgemäßer Weise hergestellten staubfreien Granulate lassen sich nach den bekannten Schnellmischverfahren einwandfrei in PVC-Pulver dispergieren und zu gut rieselfähigen Dryblends vermischen.

Die mit den erfindungsgemäßen Produkten hergestellten PVC-Dryblends lassen sich zum Beispiel in bekannter Weise auf Doppelschnecken-Extrudern zu PVC Hart-Rohren verarbeiten. Diese Rohre unterscheiden sich in Homogenität und Reservestabilität nicht von solchen, die mit gleichem Rezepturaufbau, jedoch von Einzelkomponenten ausgehend (unter Verwendung gefällten Bleistearats), hergestellt wurden.

### Beispiel

Im folgenden werden zwei Rezepturen für die Herstellung der erfindungsgemäßen staubfreien Granulate angegeben:

Mischung I: 54,1 % basisches Bleisulfat  
10,8 % Calciumstearat  
13,5 % Wachsester (Kettenlänge C 35;  
Tropfpunkt 54 - 56°C)  
18,9 % Stearinsäure  
2,7 % Paraffin (Schmelzpunkt 105°C)

Mischung II: 54,1 % basisches Bleisulfat  
10,8 % Calciumstearat  
13,5 % Pentaerythrit-monostearat  
(Tropfpunkt 49 - 53°C)  
18,9 % Stearinsäure  
2,7 % Paraffin (Schmelzpunkt 105°C)

Nach diesen Rezepturen wurden in an sich bekannter Weise Vormischungen hergestellt, die durch folgende fett-chemische Daten charakterisiert sind:

	Soxhlet (Gew-%)	Etherlös- licher Anteil	Säurezahl mg/KOH
Mischung I	31,7		117,7
Mischung II	31,4		108,0

Diese Vormischungen werden in der beschriebenen Art einem Doppelschnecken-Extruder mit Entgasungszone zugeführt. (Schneckendurchmesser: 55 mm, Schneckenlänge: 16 D)

Extrusionsbedingungen:

	Zylindertemp. ° C				Massetemp. ° C		
	1	2	3	4(Adapter)	Drehzahl U/Min.	Adap-ter	Loch-platte
Mischung I	50	55	50	50	25	70	56
Mischung II	50	50	40	50	25	68	62

Bei diesem Kompaktierprozeß wird eine zähfließende Masse extrudiert, die sich entweder durch einen Kopfgranulator oder durch Bandgranulierung in ein staubfreies Granulat zerkleinern läßt. Die basischen Bleistabilisatoren und die Stearinsäure setzen sich auch bei diesen niedrigen Temperaturen nahezu quantitativ um. Dies wurde durch folgende Messung belegt. Nach der Granulierung konnten an den granulierten Mischungen folgende Daten gemessen werden:

	Soxhlet (Gew.-%)	Etherlös- licher Anteil	Säurezahl mg/KOH
Mischung I	15,11		5,73
Mischung II	15,12		3,43